

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-299339

(43)公開日 平成5年(1993)11月12日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/20		9171-4M		
21/268	Z	8617-4M		
21/336				
29/784				
		9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	3 1 1 Y
			審査請求 未請求	請求項の数 7 (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平3-80799

(22)出願日 平成3年(1991)3月18日

(71)出願人 000153878

株式会社半導体エネルギー研究所

神奈川県厚木市長谷398番地

(72)発明者 山崎 舜平

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 張 宏勇

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

(72)発明者 楠本 直人

神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
導体エネルギー研究所内

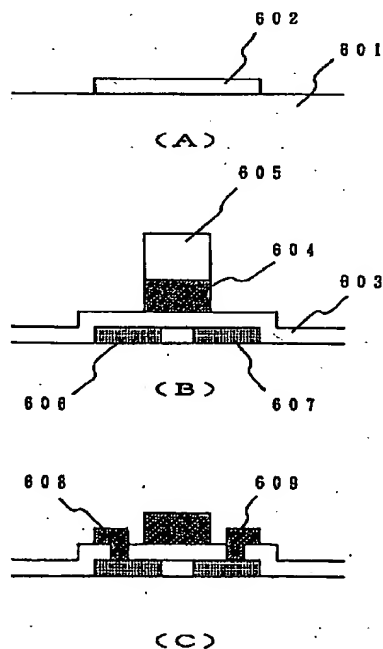
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 半導体材料およびその作製方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、信頼性、電気的特性に優れた半導体材料、特に膜状に形成される半導体材料を提供することを目的とする。

【構成】 レーザーアニールによってアモルファス半導体を改質して作製された、酸素、窒素、炭素の濃度が、いずれも $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下、望ましくは $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 以下である半導体材料。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜をレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融する過程と、再結晶化する過程とを経たことによって得られたことを特徴とする半導体材料。

【請求項2】請求項1において、レーザー光はパルス発振エキシマーレーザー光であることを特徴とする半導体材料。

【請求項3】請求項1において、前記半導体材料はレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射されたのち、水素を含む雰囲気中で熱処理されたことを特徴とする半導体材料。

【請求項4】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、前記珪素被膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融せしめた後に再結晶化せしめる工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項5】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、該珪素被膜上に酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素の保護被膜を形成する工程と、前記保護被膜を通してレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融せしめた後に再結晶化せしめる工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項6】請求項5において、保護被膜の化学式は、 $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$  ( $0 \leq x \leq 4/3$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 < 3x + 2y + 4z \leq 4$ ) であり、かつ、保護被膜は後の工程で使用されるレーザー光もしくはそれと同等な強光を透過することを特徴とする半導体材料の作製方法。

【請求項7】炭素、窒素、および酸素の濃度がいずれも  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下、好ましくは  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  以下である非結晶性の珪素膜を形成する工程と、前記珪素被膜にレーザー光もしくはそれと同等な強光を照射して熔融せしめた後、再結晶化せしめる工程と、その後、水素を含む雰囲気中において、 $200 \sim 600^\circ\text{C}$  で熱処理をおこなう工程とを有することを特徴とする半導体材料の作製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、珪素を主成分とする半導体材料に関する。特に本発明は、薄膜状の珪素半導体材料の特性向上を目的とし、本発明による半導体材料を利用することによって特性の改善された薄膜半導体装置（薄膜トランジスター等）を作製することが可能となる。

## 【0002】

【従来の技術】従来、薄膜電界効果トランジスター等の薄膜半導体装置を作製するにあたっては、非結晶質の半導体材料（いわゆるアモルファス半導体）あるいは多結晶質の半導体材料を利用していた。以下、アモルファスという言葉は、純粋に原子レベルでの無秩序だけを意味するのではなく、数nm程度の近距離秩序が存在しているような物質をも含めて使用される。具体的には電子移動度にして  $10 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  以下の珪素材料もしくははその物質のキャリア移動度が、その半導体物質の本質的なキャリア移動度の1%以下の材料を意味している。したがって、通常、マイクロクリスタルあるいはセミアモルファスと称される10nm程度の微細な結晶の集合体である物質をもアモルファスと称することとする。

【0003】さて、アモルファス半導体（アモルファスシリコンやアモルファスゲルマニウム等）を利用する場合には、その作製は  $400^\circ\text{C}$  以下の比較的低温でおこなえるため、高温プロセスが採用できない液晶ディスプレイ等において有望な方法として注目されている。

【0004】しかしながら、純粋なアモルファス半導体はそのキャリア移動度（電子移動度やホール移動度）が著しく小さいため、これをそのまま、例えば薄膜トランジスター（TFT）のチャネル形成領域として用いることは稀で、通常はこれらアモルファス半導体材料にレーザー光やキセノンランプ光等の強光を照射して、熔融再結晶させ、結晶質の半導体材料に変成せしめて、そのキャリア移動度を向上させて用いていた。（以下の文章ではの方法を「レーザーアニール」と呼ぶことにするが、必ずしもレーザーを用いなければならないわけではない。レーザー光照射と同様な応答をもたらし、強力なフラッシュランプ光を照射する場合も含まれるものとする。）

【0005】しかしながら、レーザーアニール法によって従来得られていた半導体材料のキャリア移動度は単結晶半導体材料で得られるものより、一般には小さかった。例えば、珪素被膜の場合には、報告されているもので最も大きな電子移動度は  $200 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  であり、これは単結晶珪素の電子移動度、 $1350 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  の7分の1でしかない。また、レーザーアニール法によって得られる半導体材料の特性（主として移動度）は再現性に乏しく、かつ、同じ被膜内における移動度のばらつきが大きく、多数の素子を同一平面内に形成する場合には、得られる半導体素子の特性のばらつきが大きいため製品の歩留りが著しく低下した。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のレーザーアニール法では、移動度が単結晶半導体材料に比べて極めて小さく、かつ、その再現性が悪いため、実用に供することができなかった薄膜状の半導体材料の特性を改善することを目的とする。すなわち、移動度の高い薄

膜状半導体材料を提供するとともに、再現性よく高い移動度を得る半導体材料の作製方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】さて、ラマン分光法は、物質の結晶性を評価する上で有効な方法であり、レーザーアニール法によって作製された半導体被膜の結晶性を定量化する目的でも使用される。本発明人らは、レーザーアニール法の研究において、得られる半導体被膜のラマン・ピークの中心値、ラマン・ピークの幅、およびラマン・ピークの高さ等に注目することによって、これらの数値が得られる半導体薄膜の特性と極めて密接な関係を有することを見出した。

【0008】例えば、単結晶珪素では、 $521\text{ cm}^{-1}$ にラマン・ピークが存在するが、レーザーアニール処理された珪素被膜のラマン・ピークは、それよりも短波数（長波長）側に移動する傾向が観察された。そして、このときのラマン・ピークの中心値と得られた半導体薄膜のキャリア移動度には強い相関関係があることが発見された。

【0009】図1はこの関係を示す1例であるが、アモルファスシリコン被膜をレーザーアニール処理して得られた被膜のラマン・ピークの中心値（横軸）と被膜の電子移動度（縦軸）の関係を示す。電子移動度は、珪素被膜によってTFTを作製し、そのCV（容量-電圧）特性を測定することによって得られた値を示してある。図から明らかなように、ラマン・ピークの中心値が $515\text{ cm}^{-1}$ を境として、電子移動度の挙動に大きな違いが見られる。すなわち、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以下では電子移動度のラマン・ピーク依存性は小さいが、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以上ではピークの中心値の増加に伴って、急速に電子移動度が増加する。

【0010】この現象は明らかに、2つの相が存在することを示している。本発明者らの研究によると、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以下では、レーザーアニールによっても、被膜が溶融することなく、固相のまま原子の秩序化が進行したものであり、 $515\text{ cm}^{-1}$ 以上では、レーザーアニールによって被膜が溶融し、液相状態を経て固化したものであると推定されている。

【0011】ラマン・ピークの中心値は、単結晶珪素のラマン・ピーク値 $521\text{ cm}^{-1}$ を越えることはなく、得られた電子移動度の最大値は約 $200\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。ついで本発明人らは、移動度を向上せしめるべき研究の途上において、被膜中に含有される酸素、窒素、炭素の量が移動度に大きな影響を及ぼしていることを見出した。図1に示されているものでは、膜中に存在する窒素原子および酸素原子の数は無視できる程度の微量なものであったが、酸素原子の数は膜の中央部において、 $2\times 10^{21}\text{ cm}^{-3}$ 程度であった。そこで、膜中に含まれる酸素原子の数を減少させることによって、ラマン・ピークの中心値と電子移動度の関係がどのように変化

するかを調べた。

【0012】以下、本明細書ではこれらの酸素、窒素、炭素等の異種元素の濃度とは、被膜の中心部分の濃度をいうものとする。なぜならば、被膜の基板に近い部分、あるいは被膜の表面の近傍は、これら異種元素の濃度が極めて高いのであるが、これらの領域に存在する異種元素は、本発明で問題とするキャリア移動度には大した影響を与えないものと考えたからである。被膜中で最もコレラ異種元素の濃度の小さな部分は、通常の被膜では膜の中央部分であり、また、膜の中央部分は電界効果型トランジスタ等の半導体装置において重要な役割を果たすものと考えられるからである。以上のような理由から、本明細書で、単に異種元素の濃度という場合には、被膜の中央部の濃度を指すものとする。

【0013】これを図2に示す。図2より明らかなように、膜中の酸素濃度を減らすことによって、著しく電子移動度を向上させることができた。この傾向は膜中に酸素や窒素が含まれる場合においても同様であった。その理由としては、本発明人らは、膜中の酸素原子が多い場合には、レーザーアニールによって被膜が溶融・再結晶化する際に、酸素原子の少ない部分が結晶核となって結晶成長するのであるが、膜中に含まれる酸素原子はその結晶の成長とともに周辺へ追いやられ、粒界に析出して、よって、被膜全体を通して見た場合、粒界に生じるバリヤのために移動度が小さくなるという説と、レーザーアニールによって酸素原子あるいは酸素原子の濃度の大きな領域（一般に融点が純粋な珪素より大きいと考えられる）が結晶核となって結晶成長するのであるが、酸素原子の数が多き場合には結晶核の発生が多く、よって1つあたりの結晶の大きさが小さくなって、移動度が小さく、また、結晶性が損なわれるという説を提案している。

【0014】いずれにしても、被膜中の酸素濃度を小さくすることによって、レーザーアニールによって極めて大きな電子移動度を得ることができた。例えば、酸素濃度を $1\times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ とすることによって、 $1000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という大きな電子移動度が得られた。酸素濃度以外にも、窒素の濃度や炭素の濃度を小さくすることによっても同様な効果を得ることができた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が得られた。

【0015】さらに、酸素濃度が大きい場合でも小さい場合でも、ラマン・ピークの位置と電子移動度の曲線は図1の場合と同様に折れ曲がった様子を示した。本発明人らは、図2の点線より右側の領域は、レーザーアニールによって、被膜が一度溶融した後に再結晶したものと推定し、この領域を溶融-再結晶領域と名付けた。この溶融-再結晶領域において大きな移動度が得られた。

【0016】本発明人らは、さらに、同様な傾向がラマン・ピークの半値幅（FWHM）においても見られることを発見した。この様子を図3に示す。図3の横軸は、

レーザーアニールした被膜のラマン・ピークの半値幅を単結晶珪素の半値幅でわったものであり、ここでは半値幅比 (FWHM RATIO) とよぶ。FWHM RATIO が小さく、1に近いものほど単結晶珪素に近い構造を有していると考えられる。そして、図から明らかなように、酸素濃度が同じ場合には、FWHM RATIO が1に近いものほど電子移動度が大きいことがわかった。また、先のラマン・ピークの中心値の場合と同様に膜中の酸素濃度が小さいものほど電子移動度が大きく、同様な傾向は酸素の濃度以外にも、窒素や炭素の濃度に関しても見られた。すなわち、これらの濃度の小さいものほど大きな電子移動度が得られた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が見られた。この場合にも図2の場合と同様に図3の点線より左側は熔融-再結晶領域であると考えている。

【0017】さらに、本発明人らは、ラマン・ピークのうち、膜中のアモルファス成分に起因するピークの強度に関しても、電子移動度と密接な相関が有ることが明らかになった。図4は、レーザーアニールした被膜のアモルファス成分に起因するラマン・ピーク ( $480\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク) の強度  $I_a$  を単結晶珪素のラマン・ピーク  $I_c$  ( $521\text{ cm}^{-1}$  付近のピーク) で割ったものであり、以下、INTENSITY RATIO と呼ぶ。INTENSITY RATIO に関しては、膜中の酸素濃度が同じであれば、INTENSITY RATIO が小さい、すなわち、膜中のアモルファス成分が少ないほど電子移動度が大きく、さらに膜中に含まれる酸素の量が少ないほど電子移動度が大きくなった。同様な傾向は酸素の濃度以外にも、窒素や炭素の濃度に関しても見られた。すなわち、これらの濃度の小さいものほど大きな電子移動度が得られた。さらに、ホール移動度についても同様な傾向が見られた。この場合にも図2、図3の場合と同様に図4の点線より左側は熔融-再結晶領域であると考えている。

【0018】さらに、経験的にラマン・ピークの強度が大きな場合には大きなキャリア移動度が得られ、また、酸素、窒素、炭素の濃度の小さな被膜のラマン・ピークの強度は大きかった。

【0019】さて、以上のように、キャリア移動度を向上させるためには、膜中の酸素、窒素、炭素の量を減らせば良いことが明らかになった。特に、本発明人らはこれらの元素の量がいずれも、 $5 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  以下、望ましくは  $1 \times 10^{19}\text{ cm}^{-3}$  以下とすることによって、例えば、珪素膜で電子移動度として  $1000\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  もの値が得られることを見出した。本発明人らは、さらにこれらの元素の濃度を減らすことによって、より単結晶半導体のキャリア移動度に近い値が得られるとともに、その再現性を高めることができることを見出した。また、同様な方法によって、ホール移動度として、 $300 \sim 500\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  の値を安定に得ることができ

た。

【0020】しかしながら、例えば、これらの元素の濃度を  $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  以下にすることは、極めて真空中の高い環境において、きわめてこれらの元素の濃度が小さい ( $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  以下) の被膜にレーザーアニールをおこなっても、容易には達成できない。これは、雰囲気中に微量含まれる酸素ガス、窒素ガス、水分、二酸化炭素等がレーザーアニールの際に膜中に取り込まれるため、あるいは、膜の表面に吸着されていたこれらのガスがレーザーアニールの際に膜中に取り込まれたからであると推測される。

【0021】そして、これらの困難を避けるためには特別な作製方法が必要である。1つの方法は、酸素、窒素、炭素の濃度が極めて小さい、例えば、 $10^{15}\text{ cm}^{-3}$  以下のアモルファス半導体膜の表面を覆って、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等の保護膜を形成し、その後、真空雰囲気中 ( $10^{-4}\text{ torr}$  以下) でレーザーアニールをおこなうことによって、極めて酸素、窒素、炭素の濃度の小さく、高い移動度の半導体被膜を形成することができる。例えば、炭素、窒素、酸素の濃度がいずれも  $1 \times 10^{15}\text{ cm}^{-3}$  以下で、電子移動度が  $1000\text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  の珪素被膜が得られた。

【0022】アモルファス半導体膜の表面を覆って、酸化珪素、窒化珪素、炭化珪素等の保護膜を形成する際には、1つの真空装置を有するチャンパーで、例えばCVD法やスパッタ法によってアモルファス半導体被膜を形成した後に、同じチャンパー内で雰囲気を交えずに、あるいは一度、極めて高真空の状態にした後、成膜に適した雰囲気にすることによって、連続的に成膜する方法が適している。しかしながら、より製品の歩留り、再現性、信頼性を向上させるためには、それぞれの被膜の形成に専用のチャンパーを用意し、製品は極めて高真空に保たれた状態のまま各チャンパーを移動する方式を採用することが望ましい。これらの成膜の方法の選択は設備投資の規模によってなされる。いずれの方法を採用するにしても、重要なことは下地のアモルファス半導体膜に含まれる酸素、窒素、炭素は十分に少ないこと、およびアモルファス半導体とその上の保護膜の界面にはガスが吸着されていないこと、である。例えば、極めて純粋なアモルファス半導体膜を形成しても、一度、その膜を大気にさらしたのち、その上に窒化珪素被膜を形成した場合には、その被膜をレーザーアニールして得られる被膜のキャリア移動度は、一般に小さなものであり、また、移動度の大きなものが得られる確率は極めて小さい。これは、アモルファス半導体膜の表面にガスが吸着され、これが後のレーザーアニールの際に被膜中に拡散するためであると考えられる。

【0023】また、このときの保護膜の材料としてはレーザー光を透過する条件を満たせば、酸化珪素、窒化珪素や炭化珪素であってもよく、また、これらの混在し

た、化学式  $\text{Si}_x\text{N}_y\text{O}_z$  ( $0 \leq x \leq 4/3$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 3x + 2y + 4z \leq 4$ ) で表される材料を含む材料であってもかまわない。また、その厚さは50~1000nmが適していた。

【0024】さて、本発明はアモルファス半導体被膜中の酸素、窒素、炭素の濃度を低減することおよびレーザーアニールの際に存在する酸素、窒素、炭素の濃度を低減することにより、高いキャリア移動度を有する半導体被膜を得ることを明らかにしたのであるが、このとき得られる電子移動度もしくはホール移動度は、測定のために形成された電界効果トランジスタのチャネル形成領域の平均値であり、チャネル形成領域の微細な各部分における移動度は求めることはできない。しかしながら、本発明の図1~図4およびそれらに関連する記述から明らかなように、キャリア移動度はラマン・ピークの位置、ラマン・ピークの半値幅、ラマン・ピーク中のアモルファス成分の強度およびラマン・ピークの強度等のパラメータから、一義的に決定できることが明らかになった。したがって、直接には移動度が測定できない微小な領域の移動度も、ラマン分光によるこれらの情報から、おおよその移動度を推定することができる。

【0025】図5は、電子移動度が  $22 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$ 、 $201 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  および  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  と測定されたレーザーアニールによって形成されたチャネル形成領域を有する電界効果トランジスタの、チャネル形成領域の各部におけるラマン・ピークの半値幅 (FWHM) を示したものである。図において、横軸はチャネル形成領域の位置を表す。Lはチャネル形成領域の長さであって、 $100 \mu\text{m}$  である。Xはチャネル形成領域の座標を表し、 $X/L=0$  とは、チャネル形成領域のソース領域との界面、 $X/L=1$  とは、チャネル形成領域のドレイン領域との界面、 $X/L=0.5$  とは、チャネル形成領域の中央を表している。図から明らかなように電子移動度が  $22 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものはFWHMが大きく、しかもその変動は大きくない。FWHMが小さいほど被膜の結晶性が単結晶のものに近く、それゆえ電子移動度が大きいことは図3およびそれに関連する説明で述べたとおりであり、このデータ事態はそれと矛盾するものではない。しかしながら、FWHMの場所による変動(場所依存性)が小さいということは、被膜の結晶性が場所によらずほぼ同じものであることを物語っている。なお、この被膜の酸素濃度は約  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  で、レーザーアニールによっては溶融しなかったものと推定されている。

【0026】一方、電子移動度が  $201 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものは、酸素濃度が同じく  $8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  であった。図から明らかなように、全般的にFWHMは低下しているが、FWHMの場所依存性が大きかった。そして、場所によっては、電子移動度が  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものと同等あるいはそれより小さなFWHMの値を

示した。FWHMが小さいということはその部分の電子移動度が大きいということを示唆するが、このことは、同一被膜中に単結晶珪素と同等な結晶性を有する部分が局在してあることを意味している。しかしながら、デバイスとして量産する場合には、いかに移動度が大きいといってもこのように場所によって特性が大きく異なる材料を用いることは望ましくない。

【0027】電子移動度が  $980 \text{ cm}^2 / \text{V} \cdot \text{s}$  のものは、酸素濃度は他の2つに比べて、著しく小さく約  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  であった。図から明らかなように、全般的にFWHMは小さく、さらにFWHMの場所依存性も小さい。このことは全体的に電子移動度が大きく、単結晶珪素と同等な結晶性を有する材料からなっていることを示唆し、デバイス等に量産するのに極めて適している。

【0028】高いキャリア移動度を得るためには、上記のように、膜中の異種元素の濃度を低減せしめるとともに、レーザーアニールの条件を最適化しなければならない。このレーザーアニールの条件は、レーザーの発振条件(連続発振かパルス発振か、繰り返し周波数、強度、波長、被膜等)によって異なり、一概には言えない。レーザーとしては、各種エキシマーレーザーの如き紫外線レーザー、YAGレーザーの如き、可視、赤外線レーザーが使用でき、レーザーアニールする膜の厚さによって選択することが必要である。すなわち、一般に珪素あるいはゲルマニウム材料においては、紫外線に対する吸収長が短いため、レーザー光は深部まで到達せず、レーザーアニールは表面の比較的浅い領域でのみ起こる。これに対し、可視光、赤外線に対しては吸収長が長く、光が比較的内部にまで侵入し、よってレーザーアニールは深部でも起こる。したがって、膜厚とレーザーの種類を選択することによって、膜の表面近傍のみをレーザーアニールすることが可能である。いずれにしても、溶融-再結晶という過程を経るように、レーザーの波長、強度等を選択することによって高いキャリア移動度が得られた。溶融という条件を満たすためには、長い時間では、レーザーが照射されている部分の温度が、その半導体の融点以上、すなわち、珪素の場合には大気圧下で  $1400^\circ\text{C}$  以上、ゲルマニウムの場合には大気圧下で  $1000^\circ\text{C}$  以上が必要である。しかしながら、例えば、エキシマーレーザーで実現されているような10ナノ秒という極めて短い時間においては、瞬間的に  $2000^\circ\text{C}$  を越えるような温度が分光学的には観測されても、被膜の溶融は観測されないということも起こることがあり、この温度の定義は実際にはあまり意味を持たない。

【0029】付加的な事項であるが、半導体被膜をレーザーアニールした後に、水素雰囲気中で  $200 \sim 600^\circ\text{C}$  で10分~6時間のアニール処理を施すことは高いキャリア移動度を再現性よく得るために有効であった。これは、レーザーアニールによって再結晶化が起こると同時に、半導体原子間結合において不対結合手(ダング

リング・ボンド)が生じ、これがキャリアに対する障壁として機能するためであると考えられる。半導体中に酸素、窒素、炭素等が多く含まれる場合にはこれらが、ダングリング・ボンドを埋めると考えられるのであるが、本発明のように酸素、窒素、炭素等の濃度が著しく小さい場合には、ダングリング・ボンドを埋めることができず、よって、レーザーアニール後に水素雰囲気中でアニールすることが必要となると考えられる。

【0030】

【実施例】【実施例1】プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。作製方法を図6に示す。まず、通常のRFスパッタ法によって、厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜を形成した。基板は石英601、基板温度150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は0.5パスカル(pa)であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.99%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。その後、このアモルファスシリコン膜を100μm×500μmの長方形にエッチングし、アモルファスシリコン膜602を得た。

【0031】この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>以下であることを、2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

【0032】について、この膜を $10^{-5}$  torrの圧力の真空容器中に置き、真空容器に設けられた石英窓を通じてエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー200mJ、照射パルス数50ショット)を照射して、レーザーアニールをおこなった。

【0033】さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜603を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.9%以上であった。圧力は0.5paであった。

【0034】その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極604を形成した。ゲイト電極の幅は100μmであった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリソレジスト605はゲイト電極の上に残されていた。

【0035】について、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウ素イオンを $10^{14}$  cm<sup>-2</sup>注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトリソレジストがマスクとなってホウ素イオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域606とドレイン領域607が形成された。このようすを図6(B)に示す。

【0036】さらに、基板全体を真空容器中に置き、 $10^{-5}$  torrの圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、イオン打ち込みされてアモルファス化した不純物領域が再結晶化された。

【0037】について、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん $10^{-5}$  torrまでターボ分子ポンプによって排気し、この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100 torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていた。

【0038】最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜(厚さ100nm)に穴を開け、アルミニウム電極608、609をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスタが形成された。

【0039】この電界効果型トランジスタのCV特性を測定した結果、チャネル形成領域の電子移動度は980 cm<sup>2</sup>/V・sであった。さらに、しきい値電圧(スレッシュホールド電圧)は4.9Vであった。また、この電界効果型トランジスタのチャネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、いずれも $1 \times 10^{19}$  cm<sup>-3</sup>以下であった。

【0040】【実施例2】プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。まず、通常のRFスパッタ法によって、 $3 \times 10^{17}$  cm<sup>-3</sup>の濃度のリンを含む厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜を形成した。この膜厚では、後のレーザーアニールに使用されるKrFレーザー光(248nm)によって、膜全体がアニールされる。基板は石英、基板温度150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は0.5パスカル(pa)であった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.99%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。その後、このアモルファスシリコン膜を100μm×500μmの長方形にエッチングした。

【0041】この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも $10^{19}$  cm<sup>-3</sup>以下であることを、2次イオン質量分析法(SIMS)によって確認した。

【0042】さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。雰囲気は実質

的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.9%以上であった。圧力は0.5paであった。

【0043】その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲート電極を形成した。ゲート電極の幅は100μmであった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトリソはゲート電極の上に残されていた。

【0044】ついで、イオン打ち込み法によって、ゲート電極の部分以外にホウ素イオンを $10^{14}$ cm<sup>-2</sup>注入した。ゲート電極の下には、その上のゲート電極とフォトリソがマスクとなってホウ素イオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域とドレイン領域が形成された。

【0045】さらに、基板全体を真空容器に置き、 $10^{-5}$ torrの圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を、基板の裏面から照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、アモルファス・シリコン膜が結晶化された。この方法は実施例1の場合と異なり、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の結晶化が同時におこなわれる。そのため、実施例1の方法では、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の界面に多くの欠陥が生じたのに対し、欠陥が少なく、結晶性が連続的な界面が得られた。

【0046】ついで、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん $10^{-5}$ torrまでターボ分子ポンプによって排気し、さらに100度Cに加熱した。この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100torrまでチャンバー内に導入し、基板を300度Cで60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていった。

【0047】最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜(厚さ100nm)に穴を開け、アルミニウム電極をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスタが形成された。

【0048】この電界効果型トランジスタのCV特性を測定した結果、チャネル形成領域の電子移動度は990cm<sup>2</sup>/V・sであった。さらに、しきい値電圧(スレッシュホールド電圧)は3.9Vであった。しきい値電圧が実施例1に比べて改善された(低下した)のは、裏面からレーザーアニールをおこなうことにより、不純物領域もチャネル形成領域も同時に均一に結晶化したため

であると考えられる。また、ゲート電圧をON/OFFしたときのドレイン電流の比率は $5 \times 10^6$ であった。

【0049】この電界効果型トランジスタのチャネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、いずれも $1 \times 10^{19}$ cm<sup>-3</sup>以下であった。また、チャネル形成領域をラマン分光法によって測定したところ、ラマン・ピークの中心値は520cm<sup>-1</sup>、ラマン・ピークの半値幅は4.5cm<sup>-1</sup>であり、一度溶融したのち再結晶化した珪素の存在が確認された。

【0050】〔実施例3〕プレーナ構造のTFTを作製し、その電気特性を評価した。まず、2つのチャンバーを有する成膜装置を用いて、厚さ約100nmのアモルファスシリコン被膜とその上の厚さ10nmの窒化珪素被膜とを厚さ10nmの窒化珪素被膜でコーティングされた石英基板上に連続的に形成した。アモルファスシリコン膜は通常のスパッタ法によって、また、窒化珪素膜はグロー放電プラズマCVD法によって作製した。

【0051】まず、第1の予備室に基板をセットし、予備室を200度Cに加熱するとともに、真空排気し、予備室の圧力が $10^{-6}$ torr以下の状態で1時間保持した。ついで、成膜時以外は常に $10^{-4}$ torr以下に保持され、外気が入らないように管理された第1のチャンバーを $10^{-6}$ torrまで排気し、予備室から基板を移動させて第1のチャンバーに基板をセットし、基板およびターゲットを200度Cに保持したまま、真空排気し、チャンバーの圧力が $10^{-6}$ torr以下の状態で1時間保持した。そして、チャンバー内にアルゴンガスを導入し、RFプラズマを発生させて、スパッタ成膜をおこなった。スパッタのターゲットは99.9999%以上の純度の珪素ターゲットを使用し、かつ、1ppmのリンを含んでいる。成膜時の基板温度は150度C、雰囲気は実質的に100%アルゴンで圧力は $5 \times 10^{-4}$ torrであった。アルゴンには水素その他のガスを意図的に添加しなかった。アルゴンの濃度は99.9999%以上であった。投入電力は200Wで、RF周波数は13.56MHzであった。

【0052】成膜終了後、RF放電を停止し、第1のチャンバーを $10^{-6}$ torrまで排気した。ついで、常に $10^{-5}$ torr以下に保持され、第1のチャンバーと第2のチャンバーの間に設けられている第2の予備室を $10^{-6}$ torrまで真空排気し、第1のチャンバーから第2の予備室に基板を移送した。さらに、成膜時以外は常に $10^{-4}$ torr以下に保持され、外気が入らないように管理された第2のチャンバーを $10^{-6}$ torrまで排気し、第2の予備室から基板を移動させて第2のチャンバーに基板をセットし、基板およびターゲットを200度Cに保持したまま、真空排気し、チャンバーの圧力が $10^{-6}$ torr以下の状態で1時間保持した。

【0053】そして、第2のチャンバーに水素で希釈さ



れた純度99.9999%以上のアンモニアガスおよびジシランガス( $\text{Si}_2\text{H}_6$ )を3:2の割合で導入し、全体の圧力を $10^{-3}\text{torr}$ とした。そして、チャンバーにRF電流を導入し、プラズマを発生させ窒化珪素の成膜をおこなった。投入電力(13.56MHz)は200Wであった。

【0054】成膜終了後、RF放電を停止し、第2のチャンバーを $10^{-6}\text{torr}$ まで排気した。ついで、第2のチャンバーの片側に設けられ、石英の窓を有する第3の予備室を $10^{-6}\text{torr}$ まで真空排気し、第2のチャンバーから第3の予備室に基板を移送した。そして、第3の予備室の窓を通してエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー100mJ、照射パルス数50ショット)を照射し、レーザーアニールをおこなった。こうして、アモルファスシリコン膜の結晶化をおこなった。

【0055】このように、成膜状態から実質的に真空状態を破ることなく、連続的にレーザーアニールをおこなう方法は、この実施例に示されているように、アモルファス半導体膜上に保護膜が形成されている場合であっても、また、実施例1および2のように保護膜が形成されていない場合であっても、歩留りの向上の点で極めて効果があった。その理由としては、被膜上に、ホコリ等が付着したり、水分やガスの吸着が起こったり、傷が付いたりすることが避けられるということいあると考えられる。

【0056】また、このように成膜とレーザーアニールを連続的におこなう場合には、本実施例のように成膜室と予備室とを設け、予備室に窓を設けて、レーザーアニールをおこなう方法と、成膜室に窓を設け、成膜室で成膜終了後にレーザーアニールをおこなう方法とが考えられるが、後者は成膜によって窓が曇ってしまうために常に窓に付着する被膜をエッチングしなければならないのに対し、前者ではその必要がない。したがって、量産性とメンテナンス性を考慮すれば、前者の方法が優れているといえる。

【0057】さて、第3の予備室においてレーザーアニールを終了したのち、第3の予備室に乾燥窒素ガスを導入し、大気圧とし、基板を取り出した。そして、窒化珪素膜を公知のドライエッチング法によって除去したのち、珪素膜を $100\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ の長方形にエッチングした。

【0058】この被膜の酸素、窒素および炭素の濃度はいずれも $10^{16}\text{cm}^{-3}$ 以下であることは、同じ工程で作製された別の被膜を2次イオン質量分析法(SIMS)によって分析することによって確認した。

【0059】さらに、これに酸素雰囲気中でのスパッタ法によって厚さ約100nmのゲイト絶縁膜を形成した。このときの基板温度は150度C、RF(13.56MHz)投入電力は400Wであった。スパッタのタ

ーゲットは99.9999%以上の純度の酸化珪素であった。雰囲気は実質的に酸素で、意図的には他のガスは加えなかった。酸素の濃度は99.999%以上であった。圧力は $5\times 10^{-3}\text{torr}$ であった。

【0060】その後、アルミニウム膜(厚さ200nm)を公知の真空蒸着法によって形成し、不必要な部分を公知のドライエッチング法によって除去し、ゲイト電極を形成した。ゲイト電極の幅は $100\mu\text{m}$ であった。このとき、ドライエッチングに用いられたフォトレジストはゲイト電極の上に残されていた。

【0061】ついで、イオン打ち込み法によって、ゲイト電極の部分以外にホウソイオンを $10^{14}\text{cm}^{-2}$ 注入した。ゲイト電極の下には、その上のゲイト電極とフォトレジストがマスクとなってホウソイオンは注入されない。この工程によって、珪素被膜中に不純物領域、すなわち、ソース領域とドレイン領域が形成された。

【0062】さらに、基板全体を真空容器に置き、 $10^{-3}\text{torr}$ の圧力でエキシマーレーザー光(KrFレーザー、波長248nm、パルス幅10ナノ秒、照射エネルギー50mJ、照射パルス数50ショット)を、基板の裏面から照射して、レーザーアニールをおこなった。この工程によって、イオン打ち込み工程によってアモルファス化した不純物領域のアモルファス・シリコン膜が結晶化された。

【0063】この方法は2段階のレーザーアニールをおこなうという点では実施例1と同じであるが、2回目のレーザーアニールを基板の裏面からおこなうということによって、不純物領域とチャネル形成領域の連続的な接続を目的とする。特に、1回目のレーザーアニールが熔融・再結晶工程によって、高いキャリア移動度を有する被膜を得ることを目的とする一方、2回目のレーザーアニールはレーザーの出力を抑えて、熔融させないで結晶の微視的な秩序化を促進させ、不純物領域の抵抗を低下させることを目的とする。そして、レーザーの出力が抑制されることによって、1回目のレーザーアニールによって形成された移動度の大きな結晶性領域(主としてチャネル形成領域)はほとんど変化を受けない。なおかつ、実施例2で見られたように、ソース領域あるいはドレイン領域とチャネル形成領域の界面において、欠陥が減らし、結晶性が連続的な界面を得ることができる。

【0064】また、実施例2の方法と異なり、わざわざチャネル形成領域作製のために1回目のレーザーアニールをおこなう理由は、紫外線レーザーによって、レーザーアニールをおこなうと、レーザー照射面のアニールは起こるが、深い部分ではおこらない、あるいは移動度の高い状態が得られない可能性が大きく、製品の歩留りを下げることがあるからである。裏面からのレーザー光の照射によって、ゲイト電極に密接する領域の移動度が高くないことは、電界効果型トランジスターにとって致命的であるため、膜表面からの照射が望まれるので



ある。そこで、製品の歩留りを向上せしめるために、本実施例では最初にアモルファスシリコン膜の表面からレーザーを照射し、後に基板の裏面からもレーザーを照射して、チャンネル形成領域と不純物領域の連続的な接合を得るという方法を採用した。

【0065】について、水素雰囲気中での熱アニールをおこなった。真空排気できるチャンバー内に基板を置き、いったん $10^{-8}$  torrまでターボ分子ポンプによって排気し、さらに $100^{\circ}\text{C}$ に加熱した。この状態を30分保ったのち、99.99%以上の純度の水素ガスを100 torrまでチャンバー内に導入し、基板を $300^{\circ}\text{C}$ で60分アニールした。ここで、一度真空排気したのは、被膜に吸着されたガス・水分等を除去するためである。これらが残存した状態で熱アニールをおこなうと、高い移動度を再現性よく得られないことが経験的にわかっていった。

【0066】最後に、ソース領域およびドレイン領域の上に存在する酸化珪素膜（厚さ $100\text{nm}$ ）に穴を開け、アルミニウム電極をこれらの領域に形成した。以上の工程によって電界効果型トランジスターが形成された。

【0067】この電界効果型トランジスターを100個作製して、それらのCV特性を測定した結果、チャンネル形成領域の電子移動度は平均で $995\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ であった。さらに、しきい値電圧（スレッシュホールド電圧）の平均は $4.2\text{V}$ であった。ドレイン電流の比率の平均は $8\times 10^5$ であった。電子移動度の基準値を $800\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ 、スレッシュホールド電圧の基準値を $5.0\text{V}$ 、ドレイン電流比の基準値を $1\times 10^5$ として、100個の電界効果型トランジスターの合格・不合格を調べたところ、91個が合格した。

【0068】また、これらの電界効果型トランジスターのチャンネル形成領域中の酸素、窒素、炭素の濃度をSIMSによって測定した結果、合格した電界効果型トランジスターでは、いずれも $1\times 10^{16}\text{cm}^{-3}$ 以下であった。

【0069】

【発明の効果】本発明によって、再現性よく、移動度の大きな膜状半導体が得られることが明らかになった。本発明では、主として石英等の絶縁性基板状に形成した半導体被膜のレーザーアニールについて説明したが、基板の材料としては、モノリシックIC等で用いられるような単結晶珪素基板等の単結晶半導体であってもよい。ま

た、実施例では珪素被膜に関して述べたが、ゲルマニウム被膜であっても、また、シリコン-ゲルマニウム合金被膜であっても、その他の真性半導体材料あるいは化合物半導体材料であっても、本発明を適用することができる。最初に述べたように、アモルファス被膜の移動度改善方法としてレーザーアニールという方法を用いるとしたが、この表現には例えばフラッシュランプアニールのようにレーザーは使用されない方法も含むのである。すなわち、本発明は強力な光学的エネルギーを利用して半導体材料の結晶性を改善する方法に関するものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】レーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの中心値（RAMAN SHIFT、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。被膜中の酸素の濃度は $2\times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ である。

【図2】様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの中心値（RAMAN SHIFT、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。

【図3】様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークの半値幅の単結晶珪素のラマンピークの半値幅に対する比率（FWHM RATIO、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。

【図4】様々な酸素濃度のレーザーアニールされた珪素被膜のラマン・ピークのアモルファス成分の強度（ $480\text{cm}^{-1}$ のピーク）の単結晶珪素成分の強度（ $521\text{cm}^{-1}$ のピーク）に対する比率（ $I_a/I_c$ 、横軸）と電子移動度（縦軸）の関係を示す。

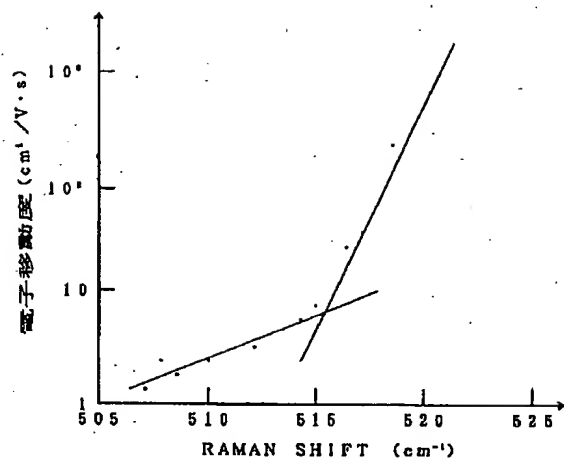
【図5】ある電界効果型トランジスターのチャンネル形成領域におけるラマン・ピークのFWHMの場所依存性を示す。縦軸：FWHM、横軸： $X/L$ （ $L$ ：チャンネル長）

【図6】電界効果型トランジスターの作製方法の例を示す。

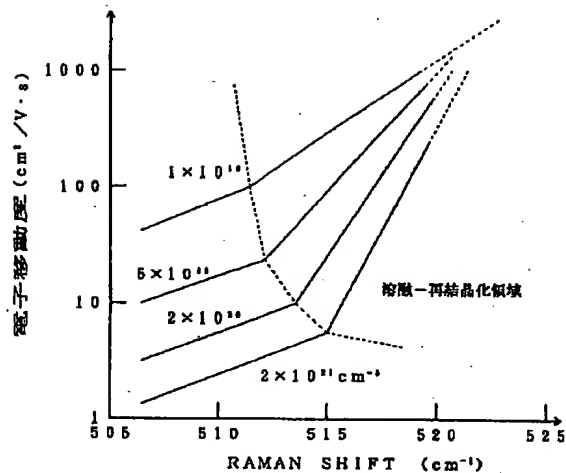
【符号の説明】

- 601・・・基板
- 602・・・半導体被膜
- 603・・・絶縁体被膜
- 604・・・ゲイト電極
- 605・・・フォトレジスト
- 606・・・ソース領域
- 607・・・ドレイン領域
- 608・・・ソース電極
- 609・・・ドレイン電極

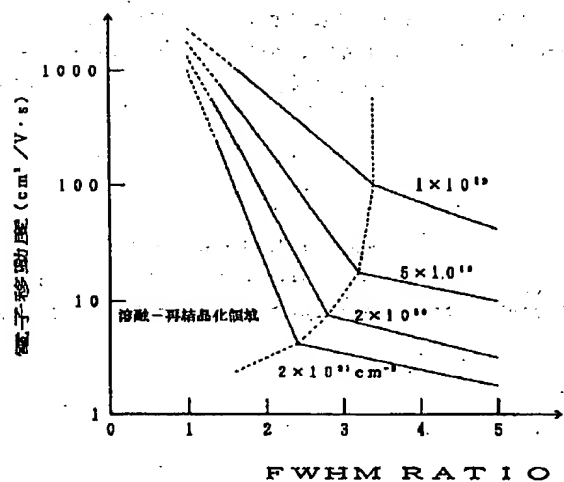
【図1】



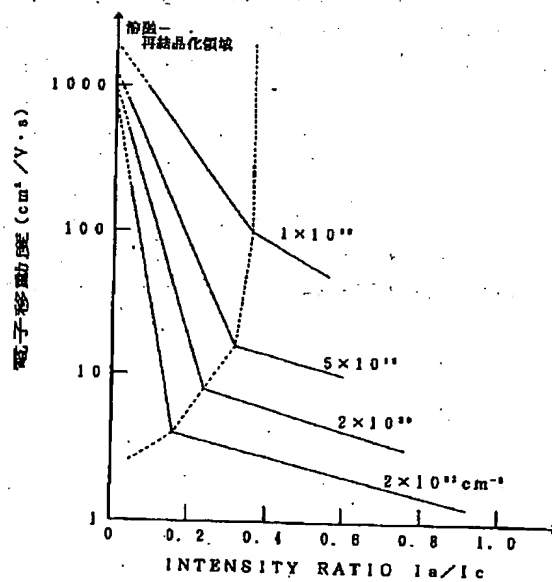
【図2】



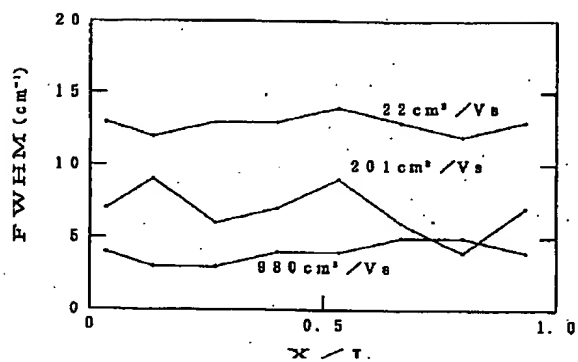
【図3】



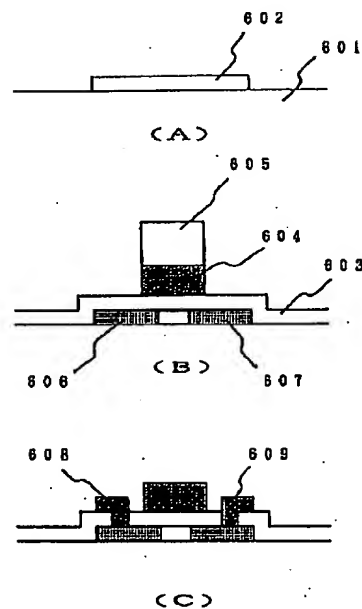
【図4】



【図5】



【図6】



フロントページの続き

(72)発明者 竹村 保彦  
 神奈川県厚木市長谷398番地 株式会社半  
 導体エネルギー研究所内

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-299339

(43)Date of publication of application : 12.11.1993

(51)Int.Cl.

H01L 21/20

H01L 21/268

H01L 21/336

H01L 29/784

(21)Application number : 03-080799

(71)Applicant : SEMICONDUCTOR ENERGY LAB  
CO LTD

(22)Date of filing : 18.03.1991

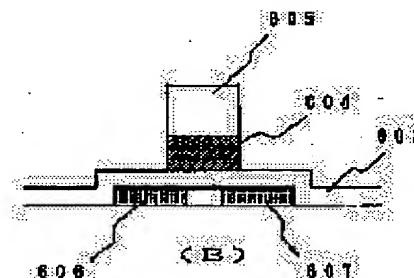
(72)Inventor : YAMAZAKI SHUNPEI  
CHIYOU KOUYUU  
KUSUMOTO NAOTO  
TAKEMURA YASUHIKO

## (54) SEMICONDUCTOR MATERIAL AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain thin film type semiconductor material of high nobility, by a method wherein a noncrystal silicon film in which concentrations of carbon, nitrogen, and oxygen are all specified is irradiated with a laser beam, fused, and recrystallized.

CONSTITUTION: An amorphous silicon film of quartz 601 of a substrate where an amorphous silicon coating film is formed is etched in a rectangle, thereby obtaining an amorphous silicon film 602. By secondary ion mass spectrometry, it is confirmed that each of the concentrations of oxygen, nitrogen and carbon in the coating film is lower than or equal to  $10^{19}\text{cm}^{-3}$ . Next the film is arranged in a vacuum vessel, and irradiated with an excimer laser beam, thereby laser-annealing the film. Thereon a gate insulating film 603 is formed. After that, a gate electrode 604, a source region 606, and a drain region 607 are formed. An impurity region which has been made amorphous by ion implantation is recrystallized by laser annealing. Thereby a film type semiconductor of large mobility can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.03.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 29.05.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration] withdrawal

[Date of final disposal for application] 29.03.2004

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-11109

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 28.06.2001

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

## \* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] It is the semiconductor material characterized by being obtained by having passed through the process in which each concentration of carbon, nitrogen, and oxygen irradiates laser light or a strong light equivalent to it, crystal silicon, and was obtained were about 200cm<sup>2</sup> / V-s. Subsequently, this invention people found out that the amount of the oxygen contained in a ich it recrystallizes.

[Claim 2] It is the semiconductor material characterized by laser light being pulse oscillation excimer laser light in claim 1.

[Claim 3] It is the semiconductor material characterized by heat-treating in the ambient atmosphere containing hydrogen after said semiconductor material is able to irradiate laser light or a strong light equivalent to it in claim 1.

[Claim 4] it be the production approach of the semiconductor material characterize by have the process in which each concentration of carbon, nitrogen, and oxygen form the silicon film of the amorphous nature which be three or less [ 1x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> ] preferably three or less [ 5x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> ], and the process make to recrystallize after irradiate laser light or strong light equivalent to it and make said silicon coat fuse it.

[Claim 5] The process in which each concentration of carbon, nitrogen, and oxygen forms the silicon film of the amorphous nature which is three or less [ 1x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> ] preferably three or less [ 5x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> ], The production approach of the semiconductor material characterized by having the process which forms the protective coating of oxidation silicon, silicon nitride, and silicon carbide on this silicon coat, and the process made to recrystallize after irradiating laser light or a strong light equivalent to it and making it fuse through said protective coating.

[Claim 6] It is the production approach of the semiconductor material characterized by for the chemical formula of a protective coating being SiN<sub>x</sub> O<sub>y</sub> C<sub>z</sub> (0 ≤ x ≤ 4/3, 0 ≤ y ≤ 2, 0 ≤ z ≤ 1, 0 < 3x + 2y + 4z ≤ 4), and a protective coating penetrating the laser light used at a next process, or a strong light equivalent to it in claim 5.

[Claim 7] The process in which each

concentration of carbon, nitrogen, and oxygen forms the silicon film of the amorphous nature which is three or less  $[1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}]$  preferably three or less  $[5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}]$ . The production approach of the semiconductor material characterized by having the process made to recrystallize and the process which heat-treats at 200-600 degrees C in the ambient atmosphere which contains hydrogen after that after irradiating laser light or a strong light equivalent to it and making said silicon coat fuse it.

#### DETAILED DESCRIPTION

---

##### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the semiconductor material which uses silicon as a principal component. Especially this invention becomes possible [producing the thin film semiconductor equipments (thin film transistor etc.) with which the property has been improved] by using the semiconductor material by this invention for the purpose of the improvement in a property of a thin film-like silicon semiconductor material.

[0002]

[Description of the Prior Art] In producing thin film semiconductor equipments, such as a thin film field-effect transistor, conventionally, the noncrystalline semiconductor material

(the so-called amorphous semiconductor) or the semiconductor material of polycrystal was used. Hereafter, the word of being amorphous is used also including matter with which about several nm short range order exists rather than means only the randomness in atomic level purely. It is specifically made electron mobility and the silicon ingredient below  $10 \text{cm}^2/\text{V-s}$  or the carrier mobility of the matter means 1% or less of ingredient of the essential carrier mobility of the semi-conducting material. therefore -- usually -- micro crystal -- or -- semi -- suppose that the matter which is the aggregate of the about 10nm detailed crystal called amorphous is also called amorphous.

[0003] Now, when using amorphous semiconductors (an amorphous silicon, amorphous germanium, etc.), 400 degrees C or less since it can carry out at low temperature comparatively, the production attracts attention as a promising approach in the liquid crystal display which cannot adopt an elevated-temperature process.

[0004] However, since the carrier mobility (electron mobility and Hall mobility) was remarkable and small, pure amorphous semiconductors were rare, and using this as a channel formation field of a thin film transistor (TFT) as it is irradiates strong light, such as laser light and xenon lamp light, it makes these amorphous semiconductor ingredient they usually



carry out melting recrystallization, carried out conversion to the semiconductor material of a crystalline substance, raised the carrier mobility, and used them. (Although the approach of \*\* will be called "laser annealing" by the following texts, laser must not necessarily be used.) It shall be contained also when irradiating a powerful flash lamp light which brings about whether it is the same concord as a laser light exposure.

[0005] However, generally the carrier mobility of the semiconductor material conventionally obtained by the laser annealing method was smaller than what is obtained with a single crystal semiconductor material. For example, in the case of a silicon coat, it is reported, and the biggest electron mobility is  $200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , and there is this [ no ] the electron mobility of single crystal silicon, and  $1/7$  of  $1350\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Moreover, since dispersion in the mobility in the coat as it with it was large, and dispersion in the property of the semiconductor device obtained was large when forming many components in the same flat surface, the yield of a product fell remarkably. [ the property (mainly mobility) of the semiconductor material obtained by the laser annealing method lacking in repeatability and and ] [ same ]

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims to let

mobility improve very small, the property of the semiconductor material of the shape of a thin film with which practical use was not able to be presented compared with a single crystal semiconductor material, since the repeatability is bad by the conventional laser annealing method. That is, while offering a thin film-like semiconductor material with high mobility, the production approach of a semiconductor material of obtaining high mobility with sufficient repeatability is offered.

[0007]

[Means for Solving the Problem] Now, Raman spectroscopy is an approach effective when evaluating the crystallinity of the matter, and the purpose which quantifies the crystallinity of the semi-conductor coat produced by the laser annealing method is also used. this invention people found out having the property of a semi-conductor thin film that these numeric values are acquired, and very close relation in research of the laser annealing method by paying one's attention to the central value of the Raman peak of the semi-conductor coat obtained, the width of face of the Raman peak, the height of the Raman peak, etc.

[0008] For example, in single crystal silicon, although the Raman peak existed in  $521\text{cm}^{-1}$ , the inclination which the Raman peak of the silicon coat by which laser annealing processing was carried out moves to the number (long wave

merit) side of short wave rather than it was observed. And it was discovered that there is a strong correlation in the central value of the Raman peak at this time and the carrier mobility of the obtained semi-conductor thin film.

[0009] Although drawing 1 is one example which shows this relation, the central value (axis of abscissa) of the Raman peak of a coat and the relation of the electron mobility (axis of ordinate) of a coat which were obtained by carrying out laser annealing processing of the amorphous silicon coat are shown. Electron mobility produces TFT with a silicon coat, and has shown the value acquired by measuring the valve flow coefficient (capacity-electrical potential difference) property. A big difference is looked at for the central value of the Raman peak by the behavior of electron mobility bordering on  $515\text{cm}^{-1}$  so that clearly from drawing. That is, although the Raman peak dependency of electron mobility is small at one or less [ $515\text{cm}^{-1}$ ], electron mobility increases quickly with the increment in the central value of a peak or more [ $515\text{cm}^{-1}$ ] by one.

[0010] This phenomenon shows clearly that two phases exist. According to research of this invention persons, without a coat fusing also by laser annealing, atomic ordering advances with solid phase, or more [ $515\text{cm}^{-1}$ ] by one, a coat fuses by laser annealing and it is presumed one or less [ $515\text{cm}^{-1}$ ] that it

solidifies through a liquid phase condition.

[0011] The maximums of the electron mobility which the central value of the Raman peak did not exceed Raman peak value  $521\text{cm}^{-1}$  of single crystal silicon, and was obtained were about  $200\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Subsequently, this invention people found out that the amount of the oxygen contained in a coat, nitrogen, and carbon had had big effect on mobility in the way of the research which should make mobility improve. Although a minute amount [ what is shown in drawing 1 / the number of the nitrogen atom which exists in the film and oxygen atoms / extent which can be disregarded ], the number of oxygen atoms was about [ $2 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$ ] three in the membranous center section. Then, it investigated how the central value of the Raman peak and the relation of electron mobility would change by decreasing the number of the oxygen atoms contained in the film.

[0012] Hereafter, on these specifications, the concentration of different-species elements, such as these oxygen, nitrogen, and carbon, shall mean the concentration for a core of a coat. Although the concentration of these different-species element is very high near the front face of the part near the substrate of a coat, or a coat, it is because it thought that the different-species element which exists in these fields did not have great effect on the carrier mobility made into a problem

by this invention. In a coat, the part with the smallest concentration of a different-species element is a membranous central part with the usual coat, and it is because it is thought that a membranous central part plays an important role in semiconductor devices, such as a field effect transistor. Since it is above, in only calling it the concentration of a different-species element, it shall point out the concentration of the center section of the coat on these specifications.

[0013] This is shown in drawing 2. Electron mobility was able to be remarkably raised by reducing the oxygen density in the film so that more clearly than drawing 2. This inclination was the same when carbon and nitrogen were contained in the film. Although a part with few oxygen atoms serves as a crystalline nucleus and crystal growth is carried out as the reason in case a coat does melting and recrystallization of by laser annealing, when there are many oxygen atoms in the film among this invention people The oxygen atom contained in the film is driven away with the crystal growth to the circumference, and deposits in a grain boundary. Therefore, the opinion that mobility benefits small the barrier produced in a grain boundary when it sees through the whole coat, Although the field (it is generally thought that it is larger than silicon with the pure melting point) where the concentration of an oxygen

atom or an oxygen atom is big serves as a crystalline nucleus and crystal growth is carried out by laser annealing The opinion that there is much generating of a crystalline nucleus when there are many oxygen atoms, the magnitude of the crystal per one therefore becomes small, and mobility is small, and crystallinity is spoiled is proposed.

[0014] Anyway, very big electron mobility was able to be obtained by laser annealing by making the oxygen density in a coat small. For example, big electron mobility called  $1000\text{cm}^2 / \text{V}\cdot\text{s}$  was obtained by setting an oxygen density to  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ . The same effectiveness was able to be acquired also by making concentration of nitrogen, and carbonaceous concentration small besides an oxygen density. Furthermore, the inclination with the same said of Hall mobility was acquired.

[0015] Furthermore, even when an oxygen density was large, and even when small, the location of the Raman peak and the curve of electron mobility showed signs that it bent like the case of drawing 1. this invention people presumed the field on the right of the dotted line of drawing 2 to be what was recrystallized by laser annealing once the coat fused, and named this field the melting-recrystallization field. Big mobility was obtained in this melting-recrystallization field.

[0016] this invention people discovered

that the still more nearly same inclination was seen also in the Raman full width at half maximum (FWHM). This situation is shown in drawing 3. The axis of abscissa of drawing 3 breaks by half-value width of single crystal silicon the Raman full width at half maximum of the coat which carried out laser annealing, and calls it a half-value-width ratio (FWHM RATIO) here. FWHM It is thought that RATIO is small and has structure with the thing nearer to single crystal silicon nearer to 1. And when an oxygen density was the same, the thing which has FWHMRATIO close to 1 was understood that electron mobility is large so that clearly from drawing. Moreover, like the case of the central value of the previous Raman peak, what has a smaller oxygen density in the film had larger electron mobility, and the same inclination was seen also about the concentration of nitrogen or carbon besides the concentration of oxygen. That is, electron mobility with a bigger thing with such smaller concentration was obtained. Furthermore, the inclination with the same said of Hall mobility was seen. Also in this case, I think that left-hand side [dotted line / of drawing 3] is a melting-recrystallization field like the case of drawing 2.

[0017] Furthermore, it became clear that this invention people have electron mobility and close correlation also about the reinforcement of the peak which

originates in the amorphous component in the film among the Raman peaks. Drawing 4 breaks the reinforcement Ia of the Raman peak (peak of the 480cm<sup>-1</sup> neighborhood) resulting from the amorphous component of the coat which carried out laser annealing by the Raman peak Ic (peak of the 521cm<sup>-1</sup> neighborhood) of single crystal silicon, and is the following and INTENSITY. It is referred to as RATIO. INTENSITY About RATIO, if the oxygen density in the film is the same, it is INTENSITY. RATIO was small, namely, electron mobility was so large that there were few amorphous components in the film, and electron mobility became large, so that there were few amounts of the oxygen further contained in the film. The same inclination was seen also about the concentration of nitrogen or carbon besides the concentration of oxygen. That is, electron mobility with a bigger thing with such smaller concentration was obtained. Furthermore, the inclination with the same said of Hall mobility was seen. Also in this case, I think that left-hand side [dotted line / of drawing 4] is a melting-recrystallization field like the case of drawing 2 and drawing 3.

[0018] Furthermore, experientially, when the reinforcement of the Raman peak was big, big carrier mobility was obtained, and the reinforcement of the Raman peak of a coat with the small concentration of oxygen, nitrogen, and carbon was large.

[0019] Now, as mentioned above, in order to raise carrier mobility, it became clear that what is necessary is just to reduce the amount of the oxygen in the film, nitrogen, and carbon. Three or less [  $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  ], this invention people found out that  $1000 \text{cm}^2 / \text{V-s}$  thing value was acquired as electron mobility for example, by the silicon film, when each amount of these elements carried out to three or less [  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$  ] especially desirably. this invention people found out that the repeatability could be raised while the value more near the carrier mobility of a single crystal semiconductor was acquired by reducing the concentration of these elements further. Moreover, the value of  $300\text{-}500 \text{cm}^2 / \text{V-s}$  was able to be acquired to stability as Hall mobility by the same approach.

[0020] However, for example, in the environment where a degree of vacuum is very high, making concentration of these elements or less [  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  ] into three cannot be easily attained, even if it performs laser annealing on a coat [ that concentration of these elements is very small (3 or less /  $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$  / ) ]. In an ambient atmosphere, since this is incorporated in the film in case \*\*\*\*\* rare \*\*\*\*\* , nitrogen gas, moisture, a carbon dioxide, etc. are laser annealing, it is conjectured to be because for it to have been incorporated in the film when these gas by which it adsorbed on the membranous front face was laser

annealing.

[0021] And in order to avoid such difficulties, the special production approach is required. One approach can form the semi-conductor coat of mobility very small [ concentration of oxygen, nitrogen, and carbon ], and high by covering the front face of three or less [  $10^{15} \text{cm}^{-3}$  ] amorphous semiconductor film, forming protective coats, such as oxidation silicon, silicon nitride, and silicon carbide, and performing laser annealing in a vacuum ambient atmosphere (10 to 4 or less torrs) after that, for example, the concentration of oxygen, nitrogen, and carbon is very small. For example, the silicon coat of  $1000 \text{cm}^2 / \text{V-s}$  was obtained [ each concentration of carbon, nitrogen, and oxygen ] for electron mobility or less [  $1 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$  ] by three.

[0022] The approach of forming membranes continuously is suitable by covering the front face of the amorphous semiconductor film, facing forming protective coats, such as oxidation silicon, silicon nitride, and silicon carbide, and making it the ambient atmosphere suitable for membrane formation, once changing into the condition of a high vacuum extremely, without changing an ambient atmosphere within the same chamber after being the chamber which has one vacuum devices, for example, forming an amorphous semiconductor coat by the CVD method or the spatter.

However, in order to raise the yield of a product, repeatability, and dependability more, the chamber of dedication is prepared for formation of each coat, and, as for a product, it is desirable to adopt the method which moves each chamber with the condition of having been extremely maintained at the high vacuum. Selection of the approach of these membrane formation is made according to the scale of plant-and-equipment investment. the interface of an amorphous semiconductor and the protective coat on it is not adsorbed [ that there are fully little the oxygen and nitrogen with which an important thing is included in the amorphous semiconductor film of a substrate, and carbon even if it adopts which approach, and ] in gas -- it comes out. For example, when a silicon nitride coat is formed on it once exposing the film to atmospheric air even if it forms the very pure amorphous semiconductor film, generally the carrier mobility of the coat obtained by carrying out laser annealing of the coat is small, and the probability for what has big mobility to be obtained is very small. The front face of the amorphous semiconductor film is adsorbed in gas, and this is considered to be because for it to be spread in a coat in case this is next laser annealing.

[0023] Moreover, if the conditions which penetrate laser light as an ingredient of the protective coat at this time are

fulfilled You may be oxidation silicon, silicon nitride, and silicon carbide, and these are intermingled, and they are  $\langle DP \ N=0005 \rangle^{**}$  and a chemical formula. It does not matter even if it is an ingredient containing the ingredient expressed with  $SiN_x O_y C_z$  ( $0 \leq x \leq 4/3$ ,  $0 \leq y \leq 2$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq 3x+2y+4z \leq 4$ ). Moreover, as for the thickness, 50-1000nm was suitable.

[0024] Now, although it showed clearly that this invention obtains the semi-conductor coat which has high carrier mobility by reducing the concentration of the oxygen which exists in the case of reducing the concentration of the oxygen in an amorphous semiconductor coat, nitrogen, and carbon, and laser annealing, nitrogen, and carbon The electron mobility or Hall mobility obtained at this time is the average value of the channel formation field of the field-effect transistor formed for measurement, and it cannot ask for the mobility in each detailed part of a channel formation field. However, it became clear that carrier mobility can be uniquely determined from parameters, such as reinforcement of the amorphous component in the location of the Raman peak, the Raman full width at half maximum, and the Raman peak and reinforcement of the Raman peak, so that clearly from the description relevant to drawing 1 of this invention - drawing 4 , and them. therefore, the mobility of the

minute field which cannot measure mobility directly -- Raman -- near mobility can be presumed from such information by the spectrum.

[0025] Drawing 5 shows the Raman full width at half maximum (FWHM) in each part of a channel formation field of the field-effect transistor in which electron mobility has the channel formation field in which it was formed of laser annealing by which it was measured with  $22\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $201\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , and  $980\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . In drawing, an axis of abscissa expresses the location of a channel formation field. L is the die length of a channel formation field, and is 100 micrometers. X expresses the coordinate of a channel formation field, in  $X/L=0$ , an interface with the source field of a channel formation field and  $X/L=1$  express an interface with the drain field of a channel formation field, and  $X/L=0.5$  express the center of a channel formation field. clear from drawing -- as -- electron mobility --  $22\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  -- the thing of  $/\text{V}\cdot\text{s}$  has large FWHM and, moreover, the fluctuation is not large. It is as the crystallinity of a coat having stated being near and that electron mobility is so large to the thing of a single crystal by explanation relevant to drawing 3 and it, so that FWHM is small, and this data situation is not contradictory to it. However, the crystallinity of a coat does not call at a location that the fluctuation (location dependency) by the location of FWHM is small, but a tale requires that

it is almost the same. In addition, the oxygen density of this coat is abbreviation  $8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ , and is presumed to be what was not fused depending on laser annealing.

[0026] On the other hand, an oxygen density is the same and the electron mobility of the thing of  $201\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  was  $8 \times 10^{20}\text{cm}^{-3}$ . Although FWHM was falling generally so that clearly from drawing, the location dependency of FWHM was large. And depending on the location, the value of FWHM with electron mobility smaller than the thing of  $980\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , an EQC, or it was shown. Although it suggests that that FWHM is small has the large electron mobility of the part, this means having carried out localization of the part which has crystallinity equivalent to single crystal silicon in the same coat. However, when mass-producing as a device, however it may say that mobility is large, it is not desirable to use the ingredient from which a property differs greatly by the location in this way.

[0027] Electron mobility was abbreviation  $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  remarkably small compared with two of others [ thing / of  $980\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  / oxygen density ]. FWHM is small and its location dependency of FWHM is also still smaller generally so that clearly from drawing. On the whole, this has large electron mobility, and it suggests consisting of an ingredient which has crystallinity



equivalent to single crystal silicon, and is extremely suitable for mass-producing to a device etc.

[0028] In order to obtain high carrier mobility, while making the concentration of the different-species element in the film reduce, the conditions of laser annealing must be optimized as mentioned above. The conditions of this laser annealing change with oscillating conditions (continuous oscillation, a pulse oscillation, a repeat frequency, reinforcement, wavelength, coat, etc.) of laser, and do not generally have \*\*\*\*\*. It is required to choose as laser with the thickness of the film which can use visible and infrared laser and carries out laser annealing like the ultraviolet laser like various excimer lasers and an YAG laser. That is, generally, since the absorption length to ultraviolet rays is short in silicon or a germanium ingredient, laser light does not reach to a deep part, but laser annealing happens only in a surface comparatively shallow field. On the other hand, to the light and infrared radiation, absorption length is long, light trespasses even upon the interior comparatively, and, therefore, as for laser annealing, a deep part also happens. Therefore, it is possible by choosing the class of thickness and laser to carry out laser annealing of only near the membranous front face. Anyway, high carrier mobility was obtained by choosing the wavelength of laser, reinforcement,

etc. so that it might pass through the process of melting-recrystallization. In order to fulfill the conditions of melting, in the case of 1400 degrees C or more and germanium, at long time amount, 1000 degrees C or more need the temperature of the part by which laser is irradiated under atmospheric pressure under atmospheric pressure more than for the melting point of the semi-conductor, i.e., the case of silicon. However, for example, even if temperature which exceeds 2000 degrees C momentarily in the very short time amount of 10 nanoseconds which is realized with the excimer laser is observed in spectroscopy, it may also happen that melting of a coat is not observed and the definition of this temperature seldom has semantics, in fact. [0029] Although it was an additional matter, after carrying out laser annealing of the semi-conductor coat, it was effective to have performed annealing treatment of 10 minutes - 6 hours at 200-600 degrees C in a hydrogen ambient atmosphere in order to obtain high carrier mobility with sufficient repeatability. An azygos joint hand (tangling bond) arises in a semi-conductor interatomic bond, and this is considered to be for this to function as an obstruction over a carrier at the same time recrystallization takes place by laser annealing. When many oxygen, nitrogen, carbon, etc. are contained in a semi-conductor, these are considered to

bury a dangling bond, but like this invention, when the concentration of oxygen, nitrogen, carbon, etc. is remarkable and small, a dangling bond cannot be buried but it is thought that it is therefore necessary after laser annealing to anneal in a hydrogen ambient atmosphere.

[0030]

[Example] [Example 1] TFT of planar structure was produced and the electrical property was evaluated. The production approach is shown in drawing 6. First, the amorphous silicon coat with a thickness of about 100nm was formed by the usual RF sputter. The substrate was [ the pressure of a quartz 601, the substrate temperature of 150 degrees C, and an ambient atmosphere ] 0.5 pascals (pa) in 100% argon substantially. To an argon, the gas of hydrogen and others was not added intentionally. The concentration of an argon was 99.99% or more. Injection power was 200W and RF frequency was 13.56MHz. Then, this amorphous silicon film was etched into the 100micrometerx500micrometer rectangle, and the amorphous silicon film 602 was obtained.

[0031] It checked that each concentration of the oxygen of this coat, nitrogen, and carbon was three or less [  $10^{19}\text{cm}^{-3}$  ] according to the secondary ion mass spectrometry (SIMS).

[0032] Subsequently, this film was placed into the vacuum housing of the pressure

of 10<sup>-5</sup>torr, excimer laser light (KrF laser, the wavelength of 248nm, 10 nanoseconds of pulse width, exposure energy 200mJ, 50 shots of exposure pulse numbers) was irradiated through the quartz aperture prepared in the vacuum housing, and laser annealing was performed.

[0033] Furthermore, gate dielectric film 603 with a thickness of about 100nm was formed in this by the sputter in the inside of an oxygen ambient atmosphere. 150 degrees C and RF (13.56MHz) injection power of the substrate temperature at this time were 400W. An ambient atmosphere is oxygen substantially and other gas was not added intentionally. The concentration of oxygen was 99.9% or more. Pressures were 0.5pa(s).

[0034] Then, the aluminum film (200nm in thickness) was formed with well-known vacuum evaporation technique, the unnecessary part was removed by the well-known dry etching method, and the gate electrode 604 was formed. The width of face of a gate electrode was 100 micrometers. At this time, the photoresist 605 used for dry etching was left behind on the gate electrode.

[0035] Subsequently, H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ion was poured in  $10^{14}\text{cm}^{-2}$  by the ion implantation method in addition to the part of a gate electrode. The gate electrode and photoresist on it serve as a mask, and H<sub>2</sub>O<sup>+</sup> ion is not poured into

the bottom of a gate electrode. Of this process, the impurity range, i.e., the source field 606 and the drain field 607, was formed into the silicon coat. This situation is shown in drawing 6 (B).

[0036] Furthermore, the whole substrate was placed into the vacuum housing, excimer laser light. (KrF laser, the wavelength of 248nm, 10 nanoseconds of pulse width, exposure energy 100mJ, 50 shots of exposure pulse numbers) was irradiated by the pressure of 10<sup>-5</sup>torr, and laser annealing was performed. It recrystallized the impurity range which ion implantation was carried out by this process and made amorphous according to it.

[0037] Subsequently, heat annealing in the inside of a hydrogen ambient atmosphere was performed. After having placed the substrate into the chamber which can carry out evacuation, once exhausting with the turbo molecular pump to 10<sup>-6</sup>torr and maintaining this condition for 30 minutes, the hydrogen gas of 99.99% or more of purity was introduced in the chamber to 100torr(s), and the substrate was annealed at 300 degrees C for 60 minutes. Here, evacuation was once carried out for removing the gas, the moisture, etc. with which the coat was adsorbed. After these had remained, when heat annealing was performed, it required that high mobility could not be obtained with sufficient repeatability as it is experientially

sudden.

[0038] Finally the hole was made in the oxidation silicon film (100nm in thickness) which exists on a source field and a drain field, and the aluminum electrodes 608 and 609 were formed in these fields. The field effect transistor was formed of the above process.

[0039] As a result of measuring the valve flow coefficient property of this field effect transistor, the electron mobility of a channel formation field was 980cm<sup>2</sup> / V-s. Furthermore, the threshold electrical potential difference (threshold electrical potential difference) was 4.9V. Moreover, as a result of measuring the concentration of the oxygen in the channel formation field of this field effect transistor, nitrogen, and carbon by SIMS, all were three or less [ 1x10<sup>19</sup>cm<sup>-3</sup> ].

[0040] [Example 2] TFT of planar structure was produced and the electrical property was evaluated. First, the amorphous silicon coat with 3x10<sup>17</sup>cm<sup>-3</sup> a thickness [ including Lynn of the concentration of 3 ] of about 100nm was formed by the usual RF spatter. Annealing of the whole film is carried out in this thickness by the KrF laser light (248nm) used for next laser annealing. The substrate was [ the pressure of a quartz, the substrate temperature of 150 degrees C, and an ambient atmosphere ] 0.5 pascals (pa) in 100% argon substantially. To an argon, the gas of hydrogen and others was not added

intentionally. The concentration of an argon was 99.99% or more. Injection power was 200W and RF frequency was 13.56MHz. Then, this amorphous silicon film was etched into the 100micrometerx500micrometer rectangle. [0041] It checked that each concentration of the oxygen of this coat, nitrogen, and carbon was three or less [ $10^{19}\text{cm}^{-3}$ ] according to the secondary ion mass spectrometry (SIMS).

[0042] Furthermore, gate dielectric film with a thickness of about 100nm was formed in this by the spatter in the inside of an oxygen ambient atmosphere. 150 degrees C and RF (13.56MHz) injection power of the substrate temperature at this time were 400W. An ambient atmosphere is oxygen substantially and other gas was not added intentionally. The concentration of oxygen was 99.9% or more. Pressures were 0.5pa(s).

[0043] Then, the aluminum film (200nm in thickness) was formed with well-known vacuum evaporation technique, the unnecessary part was removed by the well-known dry etching method, and the gate electrode was formed. The width of face of a gate electrode was 100 micrometers. At this time, the photoresist used for dry etching was left behind on the gate electrode.

[0044] Subsequently, HOUSO ion was poured in  $10^{14}\text{cm}^{-2}$  by the ion implantation method in addition to the part of a gate electrode. The gate

electrode and photoresist on it serve as a mask, and HOUSO ion is not poured into the bottom of a gate electrode. Of this process, the impurity range, i.e., a source field and a drain field, was formed into the silicon coat.

[0045] Furthermore, the whole substrate was put on the vacuum housing, by the pressure of 10<sup>-5</sup>torr, excimer laser light (KrF laser, the wavelength of 248nm, 10 nanoseconds of pulse width, exposure energy 100mJ, 50 shots of exposure pulse numbers) was irradiated from the rear face of a substrate, and laser annealing was performed. The amorphous silicon film was crystallized by this process. As for this approach, unlike the case of an example 1, crystallization of a source field or a drain field, and a channel formation field is performed to coincidence. Therefore, by the approach of an example 1, to many defects having arisen in the interface of a source field or a drain field, and a channel formation field, there were few defects and the interface with continuous crystallinity was acquired.

[0046] Subsequently, heat annealing in the inside of a hydrogen ambient atmosphere was performed. The substrate was placed into the chamber which can carry out evacuation, and it once exhausted with the turbo molecular pump to 10<sup>-6</sup>torr, and heated at 100 more degrees C. After maintaining this condition for 30 minutes, the hydrogen gas of 99.99% or more of purity was

introduced in the chamber to 100torr(s), and the substrate was annealed at 300 degrees C for 60 minutes. Here, evacuation was once carried out for removing the gas, the moisture, etc. with which the coat was adsorbed. After these had remained, when heat annealing was performed, it required that high mobility could not be obtained with sufficient repeatability as it is experientially sudden.

[0047] Finally the hole was made in the oxidation silicon film (100nm in thickness) which exists on a source field and a drain field, and the aluminum electrode was formed in these fields. The field effect transistor was formed of the above process.

[0048] As a result of measuring the valve flow coefficient property of this field effect transistor, the electron mobility of a channel formation field was  $990\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Furthermore, the threshold electrical potential difference (threshold electrical potential difference) was 3.9V. It is thought that that (it fell) by which the threshold electrical potential difference has been improved compared with an example 1 is because the impurity range and channel formation field was also crystallized to homogeneity by performing laser annealing from a rear face at coincidence. moreover, the ratio of the drain current when carrying out ON/OFF of the gate voltage --  $5 \times 10^6$  it was .

[0049] As a result of measuring the concentration of the oxygen in the channel formation field of this field effect transistor, nitrogen, and carbon by SIMS, all were three or less [ $1 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ]. Moreover, when the channel formation field was measured by Raman spectroscopy, existence of the silicon which recrystallized once the central value of the Raman peak is  $4.5\text{cm}^{-1}$  and fused  $520\text{cm}^{-1}$  and the Raman full width at half maximum was checked.

[0050] [Example 3] TFT of planar structure was produced and the electrical property was evaluated. First, the amorphous silicon coat with a thickness of about 100nm and the silicon nitride coat with a thickness [ on it ] of 10nm were continuously formed using the membrane formation equipment which has two chambers on the quartz substrate by which coating was carried out with the silicon nitride coat with a thickness of 10nm. The usual spatter, the amorphous silicon film produced the silicon nitride film by the glow discharge plasma-CVD method again.

[0051] First, while setting the substrate to the 1st spare room and heating the spare room at 200 degrees C, evacuation was carried out and the pressure of a spare room held in the condition of 10 to 6 or less torrs for 1 hour. Subsequently, except the time of membrane formation, having exhausted the 1st chamber managed so that the open air might not

enter to 10<sup>-6</sup>torr, moving a substrate from a spare room, setting a substrate to the 1st chamber, and holding [ always having been held at 10 to 4 or less torrs, ] a substrate and a target at 200 degrees C, evacuation was carried out and the pressure of a chamber held in the condition of 10 to 6 or less torrs for 1 hour. And argon gas was introduced in the chamber, RF plasma was generated, and spatter membrane formation was performed. The target of a spatter uses the silicon target of 99.9999% or more of purity, and includes 1 ppm Lynn. The substrate temperature at the time of membrane formation was [ the pressure of 150 degrees C and an ambient atmosphere ] 5x10<sup>-2</sup>torr in 100% argon substantially. To an argon, the gas of hydrogen and others was not added intentionally. The concentration of an argon was 99.9999% or more. Injection power was 200W and RF frequency was 13.56MHz.

[0052] RF discharge was suspended after membrane formation termination, and the 1st chamber was exhausted to 10<sup>-6</sup>torr. Subsequently, it was always held at 10 to 5 or less torrs, evacuation of the 2nd spare room prepared between the 1st chamber and the 2nd chamber was carried out to 10<sup>-6</sup>torr, and the substrate was transported to the 2nd spare room from the 1st chamber. Furthermore, except the time of membrane formation, having exhausted the 2nd chamber

managed so that the open air might not enter to 10<sup>-6</sup>torr, moving a substrate from the 2nd spare room, setting a substrate to the 2nd chamber, and holding [ always having been held at 10 to 4 or less torrs, ] a substrate and a target at 200 degrees C, evacuation was carried out and the pressure of a chamber held in the condition of 10 to 6 or less torrs for 1 hour.

[0053] And the ammonia gas and disilane gas (Si two H6) of 99.9999% or more of purity which were diluted with hydrogen by the 2nd chamber were introduced at a rate of 3:2, and the whole pressure was set to 10<sup>-1</sup>torr. And RF current was introduced into the chamber, the plasma was generated, and silicon nitride was formed. Injection power (13.56MHz) was 200W.

[0054] RF discharge was suspended after membrane formation termination, and the 2nd chamber was exhausted to 10<sup>-6</sup>torr. Subsequently, it was prepared in one side of the 2nd chamber, evacuation of the 3rd spare room which has the aperture of a quartz was carried out to 10<sup>-6</sup>torr, and the substrate was transported to the 3rd spare room from the 2nd chamber. And excimer laser light (KrF laser, the wavelength of 248nm, 10 nanoseconds of pulse width, exposure energy 100mJ, 50 shots of exposure pulse numbers) was irradiated through the aperture of the 3rd spare room, and laser annealing was performed. In this way,

the amorphous silicon film was crystallized.

[0055] Thus, whether it is the case where the protective coat is formed on the amorphous semiconductor film as the method of performing laser annealing continuously is shown in this example, without breaking a vacua substantially from a membrane formation condition, or it was the case where the protective coat was not formed like examples 1 and 2, it was extremely effective in respect of improvement in the yield. It is considered to be thing \*\*\*\*\* of being avoided that dust etc. adheres on a coat, adsorption of moisture or gas takes place, or a blemish is attached as the reason.

[0056] moreover, in performing membrane formation and laser annealing continuously in this way Although how to prepare a membrane formation room and a spare room like this example, to prepare an aperture in a spare room, and to perform laser annealing, and the method of preparing an aperture in a membrane formation room and performing laser annealing after membrane formation termination at a membrane formation room can be considered Since an aperture blooms cloudy by membrane formation, the latter does not have the need at the former to having to etch the coat which always adheres to an aperture. Therefore, if mass-production nature and maintenance nature are taken into

consideration, it can be said that the former approach is excellent.

[0057] Now, after ending laser annealing in the 3rd spare room, desiccation nitrogen gas was introduced into the 3rd spare room, it considered as atmospheric pressure, and the substrate was taken out. And the silicon film was etched into the 100micrometerx500micrometer rectangle after removing a silicon nitride film by the well-known dry etching method.

[0058] It checked that each concentration of the oxygen of this coat, nitrogen, and carbon was three or less [ 1016cm<sup>-1</sup> ] by analyzing another coat produced at the same process according to a secondary ion mass spectrometry (SIMS).

[0059] Furthermore, gate dielectric film with a thickness of about 100nm was formed in this by the spatter in the inside of an oxygen ambient atmosphere. 150 degrees C and RF (13.56MHz) injection power of the substrate temperature at this time were 400W. The target of a spatter was oxidation silicon of 99.9999% or more of purity. An ambient atmosphere is oxygen substantially and other gas was not added intentionally. The concentration of oxygen was 99.999% or more. The pressure was 5x10<sup>-2</sup>torr.

[0060] Then, the aluminum film (200nm in thickness) was formed with well-known vacuum evaporation technique, the unnecessary part was removed by the well-known dry etching



method, and the gate electrode was formed. The width of face of a gate electrode was 100 micrometers. At this time, the photoresist used for dry etching was left behind on the gate electrode.

[0061] Subsequently, HOUSO ion was poured in  $10^{14}\text{cm}^{-2}$  by the ion implantation method in addition to the part of a gate electrode. The gate electrode and photoresist on it serve as a mask, and HOUSO ion is not poured into the bottom of a gate electrode. Of this process, the impurity range, i.e., a source field and a drain field, was formed into the silicon coat.

[0062] Furthermore, the whole substrate was put on the vacuum housing, by the pressure of 10<sup>-5</sup>torr, excimer laser light (KrF laser, the wavelength of 248nm, 10 nanoseconds of pulse width, exposure energy 50mJ, 50 shots of exposure pulse numbers) was irradiated from the rear face of a substrate, and laser annealing was performed. The amorphous silicon film of the impurity range made amorphous according to the ion implantation process was crystallized by this process.

[0063] In that two steps of laser annealing is performed, although this approach is the same as an example 1, it aims at continuous connection of an impurity range and a channel formation field by saying that 2nd laser annealing is performed from the rear face of a substrate. Especially, microscopic

ordering of a crystal is promoted without the 2nd laser annealing's suppressing and carrying out melting of the output of laser, while aiming at obtaining the coat on which the 1st laser annealing has high carrier mobility according to a melting-recrystallization process, and it aims at reducing resistance of an impurity range. And as for the crystalline field (mainly channel formation field) where the mobility formed of the 1st laser annealing is big, change is hardly received by controlling the output of laser. in addition -- and as it saw in the example 2, in the interface of a source field or a drain field, and a channel formation field, a defect can reduce and crystallinity can acquire a continuous interface.

[0064] Moreover, possibility that will not start in a deep part or the condition that mobility is high will not be acquired although annealing of a laser radiation side will happen if the reason for performing 1st laser annealing specially for channel formation field production performs laser annealing with ultraviolet laser unlike the approach of an example 2 is large, and it is because the yield of a product may be lowered. Since it is fatal for a field effect transistor that the mobility of the field close to a gate electrode is not high, an exposure from a film front face is desired by the exposure of the laser light from a rear face. Then, in order to make the yield of a product

improve, in this example, laser was first irradiated from the front face of the amorphous silicon film, laser was behind irradiated also from the rear face of a substrate, and the approach of acquiring continuous junction of a channel formation field and an impurity range was adopted.

[0065] Subsequently, heat annealing in the inside of a hydrogen ambient atmosphere was performed. The substrate was placed into the chamber which can carry out evacuation, and it once exhausted with the turbo molecular pump to 10<sup>-6</sup>torr, and heated at 100 more degrees C. After maintaining this condition for 30 minutes, the hydrogen gas of 99.99% or more of purity was introduced in the chamber to 100torr(s), and the substrate was annealed at 300 degrees C for 60 minutes. Here, evacuation was once carried out for removing the gas, the moisture, etc. with which the coat was adsorbed. After these had remained, when heat annealing was performed, it required that high mobility could not be obtained with sufficient repeatability as it is experientially sudden.

[0066] Finally the hole was made in the oxidation silicon film (100nm in thickness) which exists on a source field and a drain field, and the aluminum electrode was formed in these fields. The field effect transistor was formed of the above process.

[0067] As a result of producing these 100 field effect transistors and measuring those valve flow coefficient properties, the electron mobility of a channel formation field was 995cm<sup>2</sup> / V-s on the average. Furthermore, the average of a threshold electrical potential difference (threshold electrical potential difference) was 4.2V. the average of the ratio of a drain current -- 8x10<sup>6</sup> it was . It is the reference value of 5.0V and a drain current ratio in the reference value of electron mobility about the reference value of 800cm<sup>2</sup> / V-s, and a threshold electrical potential difference 1x10<sup>6</sup> When it carried out and the passing status of 100 field-effect transistors was investigated, 91 pieces passed.

[0068] Moreover, as a result of measuring the concentration of the oxygen in the channel formation field of these field effect transistors, nitrogen, and carbon by SIMS, in the field effect transistor which passed, each was three or less [ 1x10<sup>16</sup>cm<sup>-3</sup> ].

[0069]

[Effect of the Invention] By this invention, repeatability was good and it became clear that a film-like semi-conductor with big mobility is obtained. Although this invention explained the laser annealing of the semi-conductor coat formed mainly in the shape of [ , such as a quartz, ] an insulating substrate, as an ingredient of a substrate, you may be single crystal semiconductors, such as a single crystal

silicon substrate which is used by a monolithic IC etc. Moreover, although the example described the silicon coat, this invention is applicable, whether it is a germanium coat or is a silicon germanium alloy coat, and even if it is other intrinsic semiconductor ingredients or compound semiconductor ingredients. As stated first, although the approach of laser annealing is used as the mobility improvement approach of an amorphous coat, laser also includes the approach which is not used in this expression like for example, flash lamp annealing. That is, this invention relates to the approach of improving the crystallinity of a semiconductor material using powerful optical energy.

## DESCRIPTION OF DRAWINGS

### [Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The central value (RAMAN SHIFT, axis of abscissa) of the Raman peak of a silicon coat and the relation of electron mobility (axis of ordinate) by which laser annealing was carried out are shown. The concentration of the oxygen in a coat is  $2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ .

[Drawing 2] The central value (RAMAN SHIFT, axis of abscissa) of the Raman peak of a silicon coat and the relation of electron mobility (axis of ordinate) to which laser annealing of various oxygen densities was carried out are shown.

[Drawing 3] The relation of the ratio

(FWHM RATIO, axis of abscissa) and electron mobility (axis of ordinate) to the Raman full width at half maximum of the single crystal silicon of the Raman full width at half maximum of the silicon coat with which laser annealing of various oxygen densities was carried out is shown. [Drawing 4] The relation of the ratio ( $I_a/I_c$ , axis of abscissa) and electron mobility (axis of ordinate) to the reinforcement (peak of  $521 \text{cm}^{-1}$ ) of the single crystal silicon component of the reinforcement (peak of  $480 \text{cm}^{-1}$ ) of the amorphous component of the Raman peak of the silicon coat with which laser annealing of various oxygen densities was carried out is shown.

[Drawing 5] The location dependency of FWHM of the Raman peak in the channel formation field of a certain field-effect transistor is shown. Axis of ordinate: FWHM, axis of abscissa:  $X/L$  ( $L$ : channel length)

[Drawing 6] The example of the production approach of a field effect transistor is shown.

### [Description of Notations]

- 601 ... Substrate
- 602 ... Semi-conductor coat
- 603 ... Insulator coat
- 604 ... Gate electrode
- 605 ... Photoresist
- 606 ... Source field
- 607 ... Drain field
- 608 ... Source electrode
- 609 ... Drain electrode